

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3316236号

(P3316236)

(45) 発行日 平成14年8月19日 (2002. 8. 19)

(24) 登録日 平成14年6月7日 (2002. 6. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

識別記号

6 5 5

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

6 5 5

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-291357

(22) 出願日 平成4年10月29日 (1992. 10. 29)

(65) 公開番号 特開平6-136359

(43) 公開日 平成6年5月17日 (1994. 5. 17)

審査請求日 平成11年7月13日 (1999. 7. 13)

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 西尾 佳高

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 佐野 健志

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤田 政行

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これら両電極間に設けられた有機発光層とを有する電界発光素子において、

前記有機発光層には、縮合多環芳香族によって置換された複数のオキサジアゾール環を備え、少なくとも2つのオキサジアゾール環をベンゼン環によって接続した構成の有機系化合物が用いられていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 上記縮合多環芳香族が、ベンゼン環2個からなる縮合多環芳香族であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項3】 上記縮合多環芳香族が、ベンゼン環3個からなる縮合多環芳香族であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項4】 上記縮合多環芳香族が、アントラセン、フェナントレンであることを特徴とする請求項3記載の電界発光素子。

【請求項5】 上記縮合多環芳香族が、ベンゼン環4個からなる縮合多環芳香族であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項6】 上記縮合多環芳香族が、ピレンであることを特徴とする請求項5記載の電界発光素子。

【請求項7】 上記オキサジアゾール系化合物は、オキサジアゾール環の間にベンゼン環を有し、且つ、そのベンゼン環が、オキサジアゾール環の縮合多環芳香族と結合していない炭素と結合していることを特徴とする請求項1～6記載の電界発光素子。

【請求項8】 上記オキサジアゾール系化合物は、オキサジアゾール環の間にアルキル鎖を有し、且つ、そのア

(2)

3

ルキル鎖が、オキサジアゾール環の縮合多環芳香族と結合していない炭素と結合していることを特徴とする請求項1～6記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電界発光素子に関し、特に、有機発光層に新規な化合物を使ったことを特徴とする。

【0002】

【従来の技術】近年、情報機器の多様化に伴って、CRTより低消費電力で空間占有容積が少ない平面表示素子のニーズが高まっている。このような平面表示素子としては、液晶、プラズマディスプレイ等があるが、特に、最近では自己発光型で表示が鮮明な電界発光素子が注目されている。

【0003】電界発光素子の中でも、有機電界発光素子は、電極から注入された電荷が発光体中で再結合して発光するという、所謂、「注入発光型」であるため、低電圧で駆動できる。しかも、発光層に用いる有機化合物の分子構造を変更することによって、理論的には任意の発光色を得ることができるという利点もある。ところで、有機電界発光素子の有機材料の選択は、素子の諸特性に大きく影響を与える。諸特性の中でも発光色の多色化、素子の耐久性の向上は重要な課題である。

【0004】発光層に用いられる有機材料についていえば、発光を示すものの製膜性の悪さから、素子の発光材料として用いることのできない化合物が多数あり、製膜性の良い発光材料は数少ないのが現状である。そのなかで、現在、比較的製膜性がよい発光材料として知られている化合物として、特願平3-222793号に記載のオキサジアゾール系化合物がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記特願平3-222793号に記載のオキサジアゾール系化合物は青色発光しか示さず、素子の多色化の点で問題がある。また、このオキサジアゾール系化合物は、製膜性の点でかなり良いものの、やはり、結晶化は起こり、更なる製膜性の向上が必要である。

【0006】本発明は、上記現状に鑑み、安定性に優れ、しかも、青色以外の発光も呈する電界発光素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1の発明は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これら両電極間に設けられた有機発光層とを有する電界発光素子において、前記有機発光層には、縮合多

4

環芳香族によって置換された複数のオキサジアゾール環を備え、少なくとも2つのオキサジアゾール環をベンゼン環によって接続した構成の有機系化合物が用いられていることを特徴とする。

【0008】請求項2の発明は、請求項1記載の縮合多環芳香族が、ベンゼン環2個からなる縮合多環芳香族であることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項1記載の縮合多環芳香族が、ベンゼン環3個からなる縮合多環芳香族であることを特徴とする。請求項4の発明は、請求項3記載の縮合多環芳香族が、アントラセン、フェナントレンであることを特徴とする。

【0009】請求項5の発明は、請求項1記載の縮合多環芳香族が、ベンゼン環4個からなる縮合多環芳香族であることを特徴とする。請求項6の発明は、請求項5記載の縮合多環芳香族が、ピレンであることを特徴とする。請求項7の発明は、請求項1記載のオキサジアゾール系化合物は、オキサジアゾール環の間にベンゼン環を有し、且つ、そのベンゼン環が、オキサジアゾール環の縮合多環芳香族と結合していない炭素と結合していることを特徴とする。

【0010】請求項8の発明は、請求項1記載のオキサジアゾール系化合物は、オキサジアゾール環の間にアルキル鎖を有し、且つ、そのアルキル鎖が、オキサジアゾール環の縮合多環芳香族と結合していない炭素と結合していることを特徴とする。

【0011】

【作用】上記のように構成することにより、以下のような作用が得られる。先ず、本発明のオキサジアゾール系化合物は、分子内に嵩高い縮合多環芳香族基を有する。製膜された化合物の結晶化は、分子が規則正しく並ぶことによって起こるが、本発明のオキサジアゾール系化合物の場合、この嵩高い縮合多環芳香族基が分子が規則正しく並ぶことを邪魔することにより、製膜後も結晶化が起こりにくく製膜性がよい。

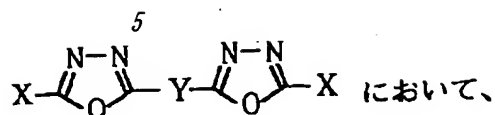
【0012】また、本発明のオキサジアゾール系化合物は、縮合多環芳香族基を有することによって、化合物のπ電子系が広く、π電子の安定化が起こる。これにより、発光波長は、特願平3-222793号に記載のオキサジアゾール系化合物より、長波長側にシフトし、発光色は変化する。ここで、本発明のオキサジアゾール系化合物は、一般に、下記化1或いは化2に示すような方法で合成する。尚、反応時間については、各々の化合物により異なっている。

【0013】

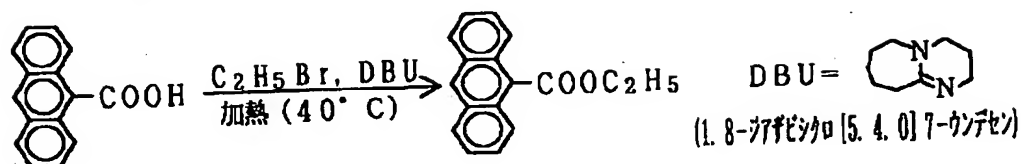
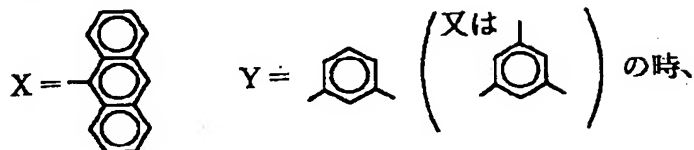
【化1】

(3)

6

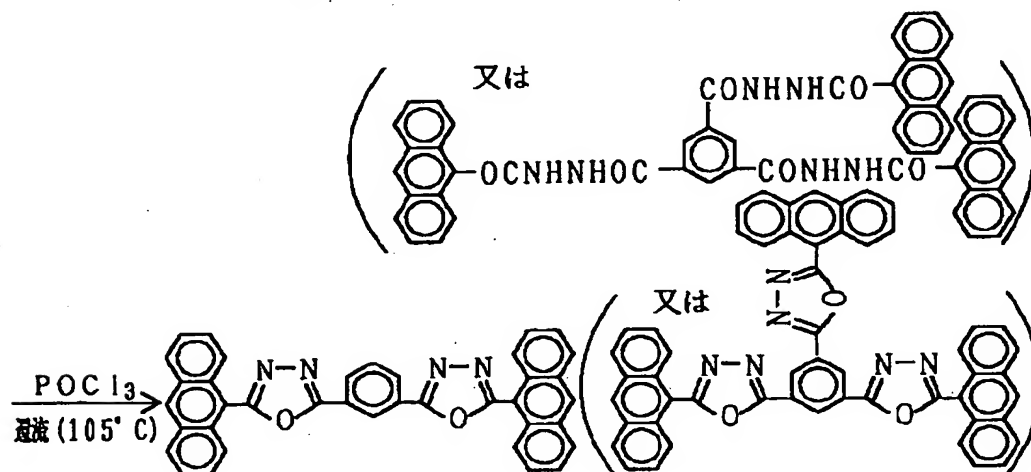
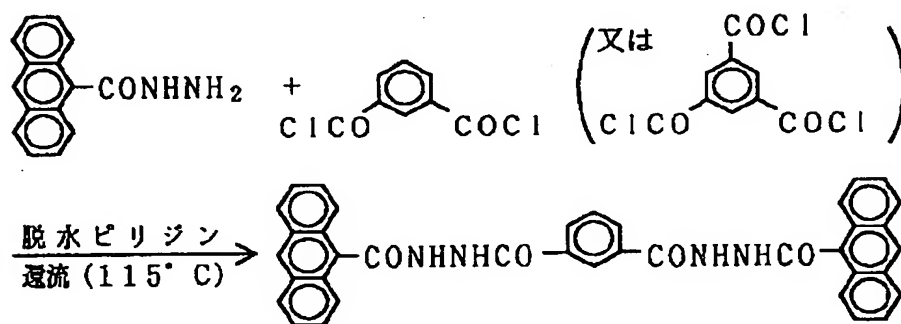
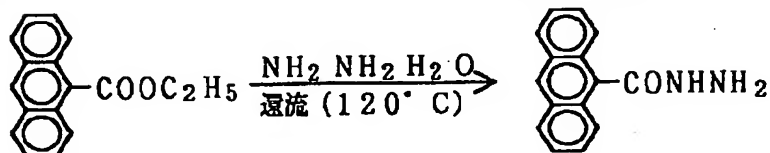


例えば



【0 0 1 4】

\* \* 【化2】



【0 0 1 5】

【実施例】本発明の実施例を図面に基づいて以下に、説明を行なう。

(実施例１) 図１は、本発明の一実施例に係る電界発光素子の断面図であり、ガラス基板１上には、ホール注入電極２と、有機ホール輸送層３と、有機発光層４と、電

子注入電極 5 とが、ガラス基板 1 側から順に形成されている。

【0016】それぞれの材料としては、ホール注入電極2にはインジウムスズ酸化物（ITO）、有機ホール輸送層3には下記化3に示すジアミン誘導体（TPD）、有機発光層4には下記化4に示すオキサジアゾー

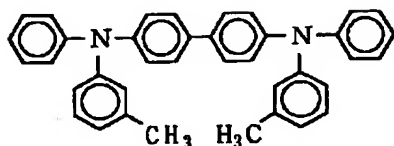
(4)

7

ル系化合物、電子注入電極5にはMgIn合金が、それぞれ用いられている。

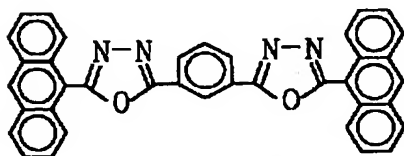
【0017】

【化3】

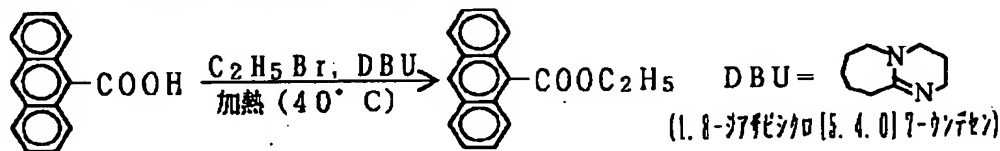


【0018】

【化4】



【0019】ここで、上記構成の電界発光素子を、以下のようにして作製した。先ず、ガラス基板1上にインジウムスズ酸化物(ITO)からなるホール注入電極2が形成された基板を、中性洗剤、及び水により洗浄した\* 20



【0022】続いて、下記化6に示すように、上記反応によって得られたエチルエステルを用いて浜田等の方法(日本化学会誌, 1991, (11), p. 1540-1548)に基づいて合

8

\* 後、アセトン中で20分間、イソプロピルアルコール中で約20分間超音波洗浄をした。この後、上記ホール注入電極2上に、ジアミン誘導体(TPD 上記化3に示す)を真空蒸着して有機ホール輸送層3を形成した後、この有機ホール輸送層3上に、オキサジアゾール系化合物(上記化4に示す)を真空蒸着して、有機発光層4を形成した。しかる後、有機発光層4上に、MgとInとを10:1の比率で共蒸着して、電子注入電極5を形成して、電界発光素子を作製した。尚、上記蒸着はいずれも、真空度 $1 \times 10^{-6}$  Torr、基板温度20℃、有機層の蒸着速度2 Å/secという条件下で行った。

【0020】ところで、上記オキサジアゾール系化合物の合成は、以下のようにして行った。先ず、下記化5に示すように、市販のカルボキシル基を有する縮合多環芳香族化合物より、C. Gundu Rao等の方法(ORGANIC PREPARATIONS AND PROCEDURES INT. 12 (3-4), P. 225-228 (1980))に基づいてエチルエステルを合成した。

【0021】

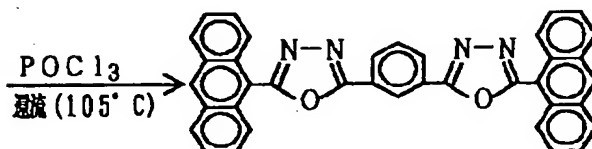
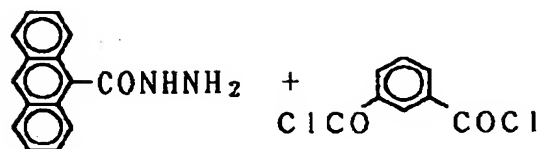
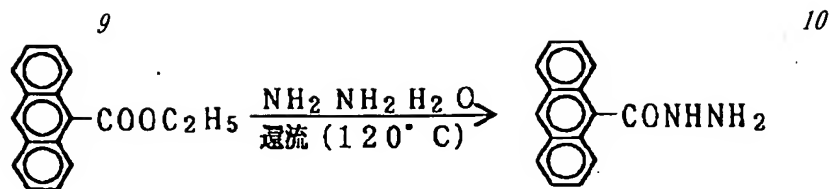
【化5】

成した。

【0023】

【化6】

(5)

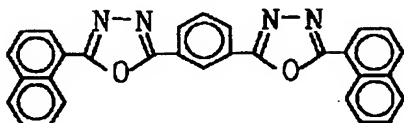


【0024】このように作製した電界発光素子を、以下(a<sub>1</sub>)素子と称する。

(実施例2~4)有機発光層の材料として、下記化7~化9に示すオキサジアゾール系化合物を用いた以外は、上記実施例1と同様に素子を作製した。

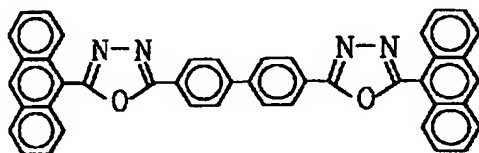
【0025】

【化7】



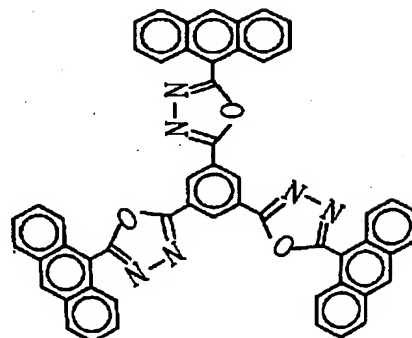
【0026】

【化8】



【0027】

【化9】



【0028】また、オキサジアゾール系化合物の合成も上記実施例1の合成方法と同様の手順で行なった。このように作製した電界発光素子をそれぞれ、以下(a<sub>2</sub>)素子~(a<sub>4</sub>)素子と称する。

(比較例1、2)有機発光層の材料として、下記化1

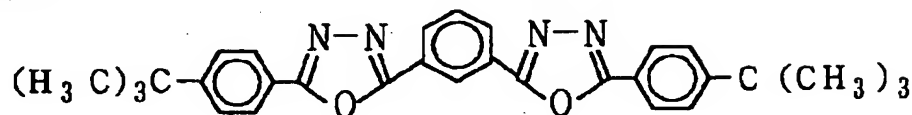
0、化11に示す縮合多環芳香族を有さないオキサジア

(6)

11

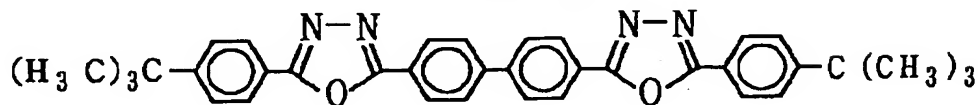
12

ゾール系化合物を用いた以外は、上記実施例1と同様に  
電界発光素子を作製した。 \* 【0029】  
\* 【化10】



【0030】

※ ※ 【化11】



【0031】このように、作製した電界発光素子を、そ  
れぞれ以下 (x<sub>1</sub>) 素子、(x<sub>2</sub>) 素子と称する。

〔実験1〕上記本発明の (a<sub>1</sub>) 素子～(a<sub>4</sub>) 素子、  
及び、比較例の (x<sub>1</sub>) 素子 (x<sub>2</sub>) 素子を用いて、ホ  
ール注入電極2側にプラス、電子注入電極5側にマイナ★

★スを直流電圧として印加し、発光色、発光時間、最高輝  
度を調べたので、下記表1に示す。

【0032】

【表1】

素子	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光ピーク 波長 (nm)	発光色	発光時間 (day)	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
(a <sub>1</sub> )	1.6	1.40	575	黄色	6.5	800
(a <sub>2</sub> )	1.6	1.35	535	緑色	4.5	780
(a <sub>3</sub> )	1.8	1.60	585	黄色	5.5	720
(a <sub>4</sub> )	1.8	1.95	600	橙色	6.5	450
(x <sub>1</sub> )	1.7	6.3	465	青色	2.5	600
(x <sub>2</sub> )	2.1	1.30	485	青色	2.5	750

【0033】表1から明らかなように、(x<sub>1</sub>) 素子、  
(x<sub>2</sub>) 素子と比較して、(a<sub>1</sub>) 素子～(a<sub>4</sub>) 素子  
は発光時間が長くなっている。これは、製膜性が向上し  
たため、素子の耐久性が向上し、発光時間が長くなった  
ものと考えられる。また、青色以外の緑色、黄色、橙色  
と様々な発光色を得ることができた。

【0034】さらに、製膜性の向上について調べるた  
め、以下のような実験を行い、素子の製膜状態を調べ  
た。

〔実験2〕上記 (a<sub>1</sub>) 素子、(a<sub>4</sub>) 素子、及び、  
(x<sub>1</sub>) 素子 (x<sub>2</sub>) 素子を用いて、製膜状態を調べた  
ので、その結果を図2に示す。

【0035】具体的な実験条件としては、作成した素子  
を発光させずそのまま放置した場合の、素子1mm<sup>2</sup> 当  
たりの結晶領域の経時変化を調べた。図2から明らかな  
ように、(x<sub>1</sub>) 素子 (x<sub>2</sub>) 素子と比較して、本発明  
の (a<sub>1</sub>) 素子、(a<sub>4</sub>) 素子は、約1/2～1/3結  
晶が発生しにくく、また結晶の成長も遅く製膜性が良い  
ことがわかる。これは、上記実験1の実験結果とも一致  
する。

【その他の事項】上記実施例では、2層構造について説  
明をおこなったが、3層構造の素子で行なっても同様の  
効果を得ることができる。

【0036】また、上記実施例では、縮合多環芳香族が

(7)

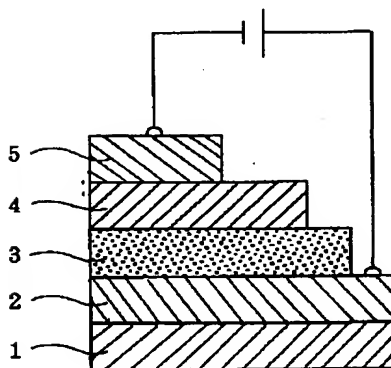
13

ナフタレン、または、アントラセンであるオキサジアゾール系化合物についてしか述べていないが、本発明はこれに限らず、縮合多環芳香族としてフェナントレン、ピレン等を用いることができる。これに加えて、複数のオキサジアゾール環の間にアルキル鎖が存在するオキサジアゾール系化合物も用いることができる。

【0037】更に、ホール注入電極として、上記実施例ではITO膜を用いたが、この他に、金の半透明膜など仕事関数が高く、透明感の高いものであれば用いることができる。有機ホール輸送層の材料も、上記化1に示したジアミン誘導体 (TPD) 以外にも、他の各種ジアミン誘導体 (Y. Takeshita et. al., Report on Progress in Polymer Physic in Japan, vol. 30, 503 (1987)) や、ポリビニルカルバゾール (T. Fujii et. al., J. P hotopolymer Sci. and Tech., vol. 4, 135 (1991)) 等も用いることができる。

【0038】

【図1】



14

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、縮合多環芳香族を有するオキサジアゾールを複数有するオキサジアゾール系化合物を有機発光層に用いることにより、電界発光素子の耐久性を向上することができるとともに、青色以外の発光色を得ることができるという効果を奏した。

【図面の簡単な説明】

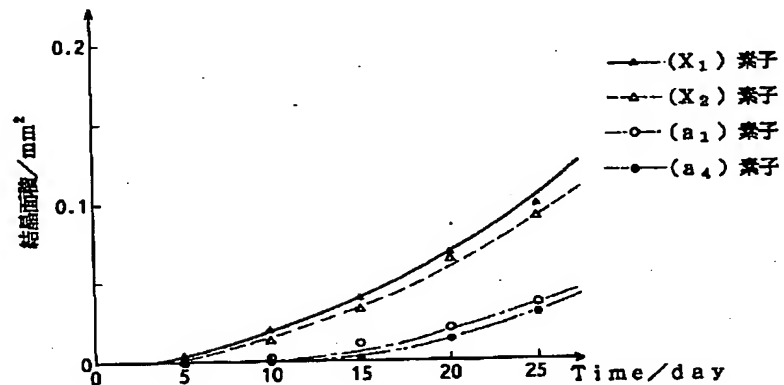
【図1】本発明の一実施例に係る有機電界発光素子の断面図である。

10 【図2】素子1mm<sup>2</sup>当たりの結晶領域の経時変化を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ホール注入電極
- 3 有機ホール輸送層
- 4 有機発光層
- 5 電子注入電極

【図2】

素子1mm<sup>2</sup> 当りの結晶領域の経時変化

フロントページの続き

(72) 発明者 藤井 孝則  
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機  
株式会社内  
(72) 発明者 浜田 祐次  
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機  
株式会社内  
(72) 発明者 柴田 賢一  
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機  
株式会社内

(56) 参考文献 特開 平6-65569 (JP, A)  
特開 平6-107648 (JP, A)  
特開 平6-92947 (JP, A)  
特開 平6-145658 (JP, A)  
特開 平4-363891 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)  
H05B 33/14  
C09K 11/06  
CA (STN)  
REGISTRY (STN)